

セルロースファイバー複合樹脂の製造技術とリサイクル技術

Manufacturing Technology and Recycling Technology of Cellulose Fiber Composite Resin

浜 辺 理 史
Masashi Hamabe

濱 田 真 吾
Shingo Hamada
西 野 彰 馬
Shouma Nishino

今 西 正 義
Masayoshi Imanishi
角 尾 龍 彦
Tatsuhiko Tsunoo

要 旨

植物由来のセルロースファイバーを55%の濃度で樹脂に混練することが可能となる複合加工技術を開発した。通常、セルロースファイバーはパルプを水中で解纖することで製造されるが、樹脂と複合化する際に乾燥させる必要があり、エネルギーコストが増加する課題があった。そこで、水などの溶媒を使わない工法開発に取り組み、溶融した樹脂中でパルプを解纖し、同時に樹脂に混練する全乾式プロセスを開発し、低コスト化を実現した。特性としても比剛性、着色自由性、衝撃強度が高くなっている。さらに、家電への適用を想定し、家電リサイクル法に対応するため、リサイクル工法開発・性能評価を実施し、ミックスプラスチックから單一種類への高速選別回収、リサイクル時の物性強度確保技術を確立し、他の繊維強化樹脂に対してマテリアルリサイクルでの優位性を確認した。

Abstract

We have developed a composite processing technology that enables plant-derived cellulose fibers to be mixed with resin at a concentration of 55%. Cellulose fiber is usually produced by defibrating pulp in water, but it needs to be dried when it is combined with a resin, which causes a problem of increasing energy costs. Therefore, we worked on the development of a construction method that does not use a solvent such as water, and developed a totally dry process in which pulp is defibrated in molten resin and at the same time mixed with the resin, achieving cost reduction. It also has high specific rigidity, flexibility in coloring, and impact resistance. Furthermore, assuming that it will be applied to home appliances, we developed a recycling method and evaluated its performance to comply with the Home Appliance Recycling Law. We have established technology to ensure high-speed selective collection and recovery of mixed plastics into a single type and physical strength during recycling, and confirmed the superiority in material recycling over other fiber-reinforced resins.

1. はじめに

われわれの暮らしを便利にしてくれるプラスチックだが、プラスチックは1900年代前半から工業化され、その消費量は年々増加し、最近では年間3億トン以上消費している。このままプラスチックの使用を続けると2050年には年間約11億トン消費すると言われ[1]、それに伴い、海洋プラスチック問題や石油資源の枯渇・地球温暖化といった環境問題を引き起こす。そのような未来にしないために、天然資源の効率的な利用（SDGsゴール12）や、海洋汚染の防止および大幅な削減（SDGsゴール14）が国際連合総会の開発目標として定められ、プラスチック量の削減が世界的に求められている。当社としても、2017年に「環境ビジョン2050」を策定し、「より良い暮らし」と「持続可能な地球環境」の両立に向けた開発活動を進めている。

筆者らは、2015年度から石油由来のプラスチック量を減らす研究開発活動として、植物由来成分であるセルロースファイバー（以下、CeF）に着目し、セルロースファイバー複合樹脂（以下、CeF樹脂）の開発を進めている。複合した材料だけでなく、製造プロセスもCO₂排出

量の少ない環境にやさしいプロセスを目指して、CeFを樹脂に混練する複合加工技術の開発に取り組んだ。

また、CeF樹脂の搭載商品拡大に備え、家電リサイクルを実現していくための技術開発が必要である。当社では、家電リサイクルプラントにおいて、使用済み家電の混合樹脂から、主要樹脂であるPP（ポリプロピレン）、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）、PS（ポリスチレン）の3種類の樹脂を同時に選別する技術を開発してきた[2]。今回、これらの技術を活用して、CeF樹脂の選別工法の開発検証を実施した。さらに、環境負荷による経年劣化に対して、本取り組みでは、主に熱酸化劣化に対するリサイクル性の検証として5回までの繰り返し熱履歴による劣化および再生工法技術について実証した。

2. セルロースファイバー樹脂の製造プロセスの開発

2.1 全乾式プロセスの概要

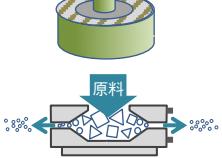
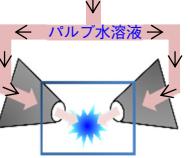
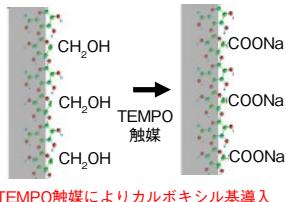
開発にあたって特に着目したのがセルロースナノファイバー（以下、CNF）である。CNFは、木材などから得られる植物繊維を原材料としていることで、廃棄焼却時

に排出される二酸化炭素をあらかじめ吸収しているカーボンニュートラルな素材でありながら、軽量、高強度、低熱膨張という優れた特性を有している。そのためさまざまな基盤素材への活用が期待されており、特に、素材使用量の大きい自動車部品、家電製品筐体(きょうたい)、住宅建材などに対して軽量・高強度なCNF複合樹脂材料として活用することで、CO₂を削減でき、地球温暖化対策への多大なる貢献が期待されている[3]。

CNFの構成分子であるセルロースは、βグルコースの1,4結合により直線状の高分子となり、分子内に多くの水酸基をもつ。直線状の高分子となることで、剛直となり、セルロース繊維の高剛性が発現される。一方、多くの水酸基をもつことで、分子同士で水素結合が起こり、通常の状態では数十μm径の太い繊維(パルプ)で安定的に存在する。したがってCNFにより樹脂を強化するためには繊維を解纏し、アスペクト比を大きくすること、繊維を変性し、樹脂と繊維とが親和することが必要である。そのため数十μmのパルプからナノファイバーへ解纏する方法が検討されている。代表的な解纏方法を第1表に示した。

第1表 一般的な解纏方法

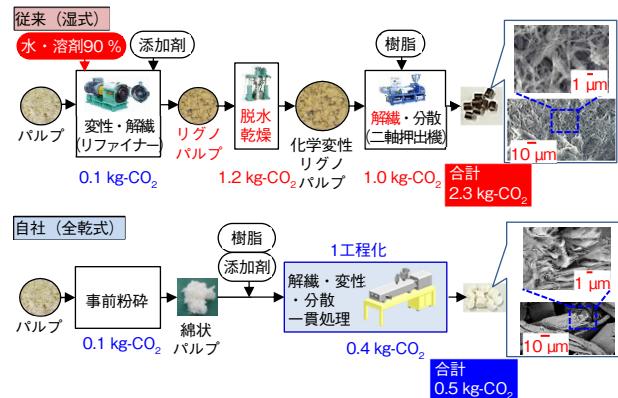
Table 1 General disentanglement method

機械処理	
磨碎	ウォータージェット
	 パルプ水溶液を衝突させて衝撃によりナノファイバー化
化学処理	
TEMPO酸化	
 セルロース表面 CH ₂ OH → COONa TEMPO触媒 TEMPO触媒によりカルボキシル基導入 電荷反発力によりナノファイバー化 参考文献[4]	

2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxylによる酸化(以下、TEMPO酸化)の化学処理や、磨碎、ウォータージェットといった機械処理が挙げられるが、CNFの親水性のため、これらはいずれも水中で行う手法が主流である。また、溶媒中(この場合は水)に変性成分を添加しておくことで、解纏と同時に繊維を変性することが可能である[5]。

しかし水中処理のため、複合樹脂化する前にCNFの乾燥が必要となり、エネルギーコストが増加する課題があった。CNFほどの解纏をさせずに、弾性率や衝撃強度の強い樹脂、植物由来濃度を高めた樹脂を低成本で実現できる工法を目指した。そこで、筆者らは水などの揮発成分を使わない解纏工程の開発を目指し、溶融した樹脂中にパルプを解纏する「全乾式プロセス」を開発した(第1図)。低温を維持する混練方法により、粘度を高く保ち、繊維に高いせん断応力をかけることができた。

針葉樹パルプ15%、樹脂としてPP80%、添加剤として無水マレイン酸変性PP5%の比率で複合した場合、従来の湿式方式と比較して、第1図のように製造時のCO₂排出量を減らすことが可能である。また、当社の全乾式製法により最大55%濃度でパルプを樹脂へ練り込むことが可能であり、混練時の条件により白色ペレットを実現している。当社の開発した材料は第1図に示すとおり、化学処理に代表されるような全体的に解纏し、ほぼ全ての繊維が1μm未満の繊維径であるCNFと比較して、繊維の中央部分は1μm以上で、端部のみ部分的にのみナノ解纏しているため、セルロースファイバー樹脂(CeF樹脂)と表現している。



第1図 全乾式プロセスの概要とCO₂排出量
Fig. 1 Overview of dry process and CO₂ emissions

2.2 セルロースファイバー樹脂の機械的特性について

CeF樹脂の主要な機械的物性を第2表にまとめた。比較として繊維強化樹脂で最も多く用いられるガラスファイバー樹脂(以下、GF樹脂)を用いた。物性、成形性の観点からGF濃度は15%が多く採用されるため、各ファイバー15%濃度で比較し、残りの成分はPP80%、無水マレイン酸変性PP5%とした。

CeF濃度を増加させると、繊維が抱き込む空気により、混練が難しいが、繊維形状や装置の脱気を工夫することで55%の高濃度化を実現した。55%添加した場合、弾性率は4 GPa以上と向上し、射出成形も可能である。15%

第2表 CeF樹脂の特性

Table 2 Physical properties of CeF composite resin

項目	セルロースファイバー樹脂	ガラスファイバー樹脂
比剛性 ^{*1}	1.4	1.4
密度 [g/cm ³]	0.95	1.15
弾性率 [GPa]	2.10	3.81
衝撃性 ^{*2}	9.0	3.3
着色自由性 (ペレット色)	乳白色	白色
リサイクル性	分別可 強度低下小	分別不可 強度低下大

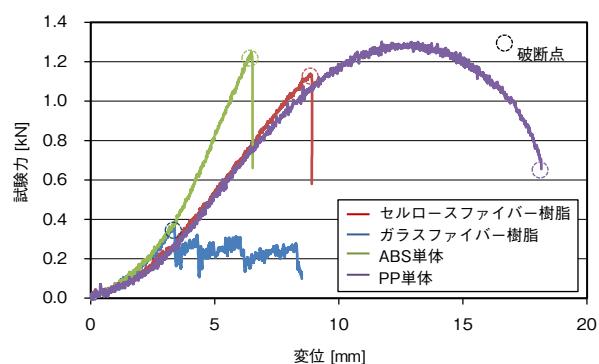
*1 : (弾性率/密度)^{1/3}

*2 : 衝撃試験での伸び [mm]

の比較では比剛性はGF樹脂同等であり、差別化できる1つの物性が、衝撃性である。樹脂にCeFを添加することにより、弾性率は向上するが、衝撃強度は低下する。これらの物性の両立が大きな課題であった。そこでCeFの形状、添加剤の種類・量を工夫・最適化することで、剛性と衝撃強度の両立に成功した。すなわち、中央の太い繊維は骨格となり、弾性率を向上することができ、先端の細い繊維は、応力時のクレーズ（ひび）を最小化できるため[6]、衝撃強度が向上する。プラスチックの衝撃試験としては大きく4つあり、振り子を材料の一方向に負荷するシャルピー衝撃試験とアイソット衝撃試験、引張試験において大きな歪（ひずみ速度を与えることによる引張衝撃試験、ストライカと呼ばれる錘（おもり）を平板上のサンプルに落下衝突させるパンクチャーバル衝撃試験がある。実際の製品での落下や衝突のモードによる衝撃強度としては面での衝撃強度が重要視されるため、パンクチャーバル衝撃試験にて比較評価した。ストライカと呼ばれる先端が半球の形状となった錘を、室温下で、厚み1.6 mmのプレート状サンプルへ1.0 m/s以上の高速で衝突させ、その際のロードセル値（変位[mm]と試験力[kN]）を測定できる。評価サンプルについてはCeF樹脂とGF樹脂以外にもPP単体、ABS樹脂も追加し、計4サンプルで比較した。

パンクチャーバル衝撃試験結果を第2図に示した。衝突によりサンプルに試験力が負荷され、同時にサンプルが伸びて変形する。変位の増加に伴い、試験力が増加し、破断点においてプレートが破壊される。各プロットにおいて、破断点を丸で囲った。一般的には破断点を迎えるまでの、プロット値の積分値が衝撃強度と比例する。

第2図からわかるように、PP単体が最も伸びて破断しており、衝撃に強い材料であることがわかる。ABS単体は、試験力は高いが、あまり伸びていないことから、PP



第2図 パンクチャーバル衝撃試験結果

Fig. 2 Puncture impact test result

ほど強くない。ABSとほぼ同等の衝撃強度であるのがCeF樹脂である。伸びに追従できており、衝撃に強い材料といえる。今回のサンプルのなかで、最も衝撃強度が弱かったのがGF樹脂である。伸びずに試験力も低い点で破壊された。

軽量化を訴求する商品においては、剛性に加え、落下や衝突時に割れない衝撃強度が必要であり、開発したCeF樹脂では、それらの両立が可能である。

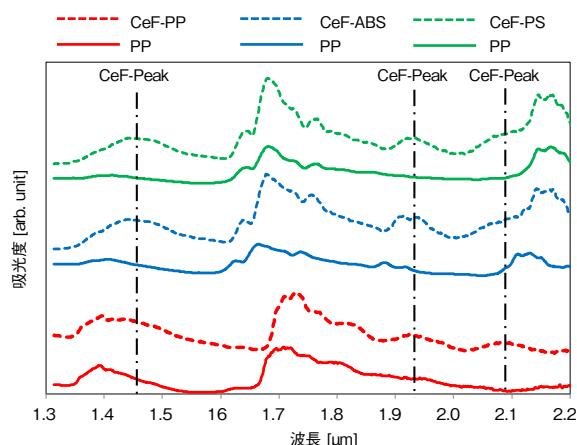
3. リサイクル技術の開発

CeF樹脂のリサイクルでは、工程で生じる混合樹脂から素材ごとに選別すること、樹脂の物性を再使用可能なレベルまで再生させることが重要である。そのため、選別技術と再生技術に着目し、技術開発を行った。

3.1 選別技術の開発

今後、家電製品に多く用いられている主要樹脂（PP、ABS、PS）にCeFが15%程度複合化されていくことを想定し、主要樹脂にCeFを複合化させたプレート状の評価サンプルを作製した。次に、これらのサンプルと従来のPP、ABS、PSで、選別工程における近赤外識別が可能かを確認した。近赤外線領域におけるスペクトル測定結果を第3図に示す。第3図より、CeF樹脂では、主要樹脂のスペクトルに加えて、1.45 μmおよび1.95 μm、2.1 μm帯域付近にブロードなピークが見られることがわかった。そこで、このスペクトルの特徴を新たに識別アルゴリズムへ加えることで、CeF樹脂の識別を可能とした。

このアルゴリズムを現行の選別装置に実装し、選別検証を実施した。選別対象としては、廃家電由来のPP、PS、ABSの樹脂片に、前述のCeF樹脂3種を加えた計6種が混在する状態から、3種のCeF樹脂をそれぞれ選別回収することを試みた。なお、この検証においては、量産時と同等の条件である、コンベアスピード3 m/sで樹脂片を高速



第3図 近赤外線領域における樹脂の吸収スペクトル
Fig. 3 Absorption spectrum of the resin in the NIR (Near Infrared)

搬送し、識別した樹脂ごとにエアジェットで射落として回収した。また、目標値としては、再使用するために必要な樹脂の最低品位として回収純度（回収した対象樹脂／（回収した対象樹脂+回収した非対象樹脂））80 %以上、樹脂回収率（回収した対象樹脂／対象樹脂）60 %以上とした。選別検証結果を第3表に示す。第3表の結果より、いずれも目標値である、回収純度80 %以上、樹脂回収率60 %以上を達成した。

第3表 樹脂選別検証結果

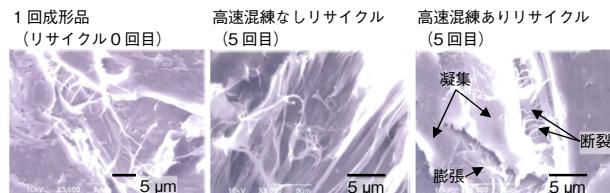
Table 3 Resin sorting verification result

選別対象	回収品純度 [%]	樹脂回収率 [%]
CeF-PP	95.0	77.2
CeF-ABS	83.9	90.4
CeF-PS	96.5	79.2

3.2 再生技術の開発

GFや炭素繊維を複合化した樹脂は、成形時に射出シリンドラ内や金型ゲート通過時に、繊維の破断・折損を生じるため、繊維長の維持が困難であり物性が低下する[7]。一方、CeF樹脂は成形時の繊維破断が少なく物性低下はほぼない。リサイクル回数1回ではGF樹脂が85 %程度に物性が低下するのに対し、CeF樹脂は射出成形品を粉碎した再生材100 %でリペレットせずに再成形した場合、95 %以上の物性が維持できることがわかっている[8]。本取り組みでは、リサイクル性能の評価として、再生処理（繊維破断などの物理ダメージ含む）および再生成形（熱履歴が主要因）を5回繰り返し熱履歴を与えたときに、機械物性値が95 %以上保持できる工法の開発を目指とした。これまでに筆者らは、射出成形時に発生する成形ランナー・スプル（成形金型内で、成形機から射出された樹

脂が製品形状に到達するまでの流路で、製品にはならない部分）のリサイクル工法を開発している[9]。この工法は、高速混練機を用いて、樹脂の劣化を抑制する粉末状添加剤を粉碎材（リグラインド材）表面に付着させることを特長とする。この工法を適用しCeF樹脂のリサイクル性能について検討した。まず、リサイクル時のCeFの状態を確認した。第4図に繰り返し成形回数5回目の成形品切断面のSEM観察写真を示す。写真左は、CeF15 %PP樹脂の初期材ペレットの成形品、すなわちリサイクル0回目の結果である。写真中央は、添加剤処方なし、高速混練なしのリサイクル5回目の結果であり、CeFが維持されていることがわかる。一方、写真右の高速混練により添加剤を処方した結果では、CeFの膨張・凝集・断裂が生じていることがわかった。これは高速混練時の最大40 m/s程度の材料衝突による物理的ダメージに起因すると考えられる。以上から、CeF樹脂のリサイクルでは、CeF繊維に物理的ダメージを与えない添加剤処方工程の開発が必要だとわかった。また、これらの機械物性も第5図に示すようにリグラインド処方なし（高速混練なし）の方がCeFにダメージを与えていない分、リグラインド高速ミキサー混練に対し相対的に値が向上している。

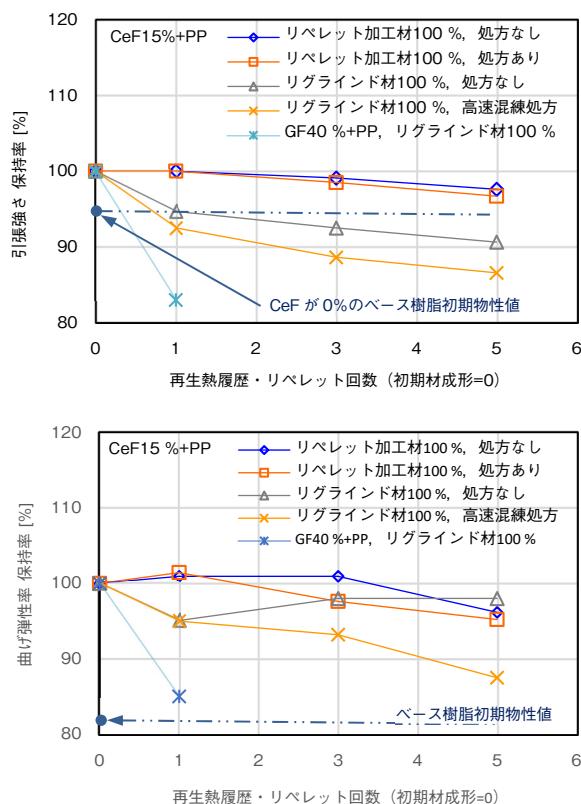


第4図 リサイクル成形品切断面SEM観察

Fig. 4 SEM observation of cutting surface of molded specimen

そこで、混練工程におけるCeFへのダメージを抑えるために、高速混練に代わり溶融混練押出成形を適用した。 $\phi 26$ mm, L/D=64の二軸混練機を使用し、CeFへの温度影響を低減するため、添加剤処方あり、なしの2種類のCeF樹脂を用い、低温度域での混練条件を検討した。その結果、CeF15 wt%をPPに複合化した樹脂での最適温度条件を見いだした。この条件を用いて、射出成形による試験片作製～粉碎～再生ペレット作製（リペレット加工）を5回繰り返し、機械的物性の維持率の推移を検証した。そのうち引張強さと曲げ弾性率の結果を第5図に示す。横軸は成形・リペレット回数であり、0は初期材の成形を意味する。どちらもリペレット加工により物性維持率が向上し、繰り返し5回後も初期物性の95 %を保持できた。また、リペレット加工時は添加剤処方ありとなしの結果はほぼ変わらなかった。これは、5回繰り返しの熱履歴ではCeFならびに樹脂本体の劣化がほとんど生じないと

である。これらの結果より、添加剤処方によるベース樹脂(CeF濃度0%のバージン樹脂)の劣化抑制よりも、CeFにダメージを与えないリサイクル技術の適用が重要であり、CeF樹脂のリサイクル性能を向上させる効果があることがわかった。以上により、熱履歴5回繰り返し時に機械物性値95%以上保持を達成した。



第5図 機械物性保持率の成形・リペレット回数による推移
Fig. 5 Property retention rate change by the number of instance of recycling

第4表 繰り返し工程のまとめ

Table 4 Table of verification approach processes

工程No.	射出成形	→	低速粉碎	→	非溶融高速混練	溶融混練押出成形	→	射出成形
1)		→		—	X	X	→	
2)	成形品 (試験片) ランナー/ スプル	→	リグラインド 材	→	添加剤供給 リグライン ド材	X	→	試験片 ランナー/ スプル
3)		→		→	X	添加剤供給 ペレット	→	
4)		→		→	X	添加剤なし ペレット	→	

4. セルロースファイバー樹脂の商品展開

4.1 スティック掃除機への展開

上述したCeFの剛性向上による軽量化効果と高い衝撃

強度を活かし、2018年8月発売のスティック掃除機にCeF樹脂を採用した(第6図)。スティック掃除機の本体部は、掃除機が倒れた際に最も衝撃を受ける箇所である一方、持ち上げる際に最も荷重がかかる箇所でもあり、衝撃強度と弾性率が求められる。CeFの繊維サイズ、成形材料中の繊維濃度、添加剤、樹脂種などを設計することで、百回を超える転倒試験や、落下試験など各種耐久試験をクリアし、かつ、従来のABSと比較して10%以上の軽量化を実現し、樹脂使用量も約20%以上削減した。本製品はより軽量化を実現するため、第6図に示すとおり、圧損が大きく、流動しにくいハニカム構造としたが、CeFの繊維サイズにより流動性を向上させ、成形性を確保した。併せて、量産化技術の開発を行い[10]、国内家電で初めて(当社調べ)採用に至った。



第6図 スティック掃除機への採用

Fig. 6 Adopted for attachment to stick vacuum cleaner

4.2 リユースカップへの展開

2019年7月に発表した環境配慮型リユースカップにセルロース濃度55%のCeF樹脂を採用した(第7図)。白色ペレットの特徴を活かし、当社のもつ金型・成形技術により、材料そのものの色味を制御し、木質感デザインを表現した。木質感デザインを維持しながら飲料の残量が透けて見えるよう、また飲み口の口当たりの良さから薄肉成形を目指した。通常のプラスチックカップでは薄くすると剛性が弱く手に持った時に凹みやすいが、前述した高濃度CeF樹脂の高剛性・流動性を活かし、約1mm厚みの薄肉成形を実現し、繰り返し使用できる剛性も実現した。アサヒビール(株)様との協業により、イベント時に使用するビールカップへ採用いただいている。通常のプラスチックカップと違い、半分以上が木質成分であること、木質成分含有によるインクの定着性の良さを利用し、印刷可能であること、樹脂とセルロースの織り成す微細な表面凹凸形状によるビールを注いだ時の泡立ちの良さなどから、イベントで使用した顧客に持って帰っていただきやすく、プラスチックゴミの減少に繋つながっている。



第7図 環境配慮型リユースカップへの採用

Fig. 7 Adopted for attachment to eco-friendly reuse cup

5. まとめ

植物由来成分であるCeFを樹脂に混練する複合加工技術として、溶媒を使用せず、溶融した樹脂中でパルプを解纖する「全乾式プロセス」を開発した。本プロセスを用いて、CeFを重量で55%含む白色材料を開発した。

また、リサイクルにおいては、CeF複合化による樹脂スペクトルの特徴に着目し、選別技術を開発することによって回収純度80%以上、樹脂回収率60%以上を達成した。リサイクル材の再生については、CeFに物理的・熱的ダメージを与えない温度管理条件でのペレット加工により物性値を5回繰り返し再生時においても初期成形品の95%以上の強度を保持することができた。

さらにCeF樹脂の機械的特性、デザイン性などの機能を開発し、スティック掃除機やリユースカップなどの製品へ展開した。今後、家電、建材など、さらなる商品展開を目指すとともに、材料としても、CeFの55%以上の高濃度化、複合樹脂の100%バイオマス化など開発を進め、持続可能な社会へ向けた企業活動を推進していく。

開発にあたっては環境省の下記委託業務で得られた成果を活用しています。

平成27~29年度CNF製品製造工程におけるCO₂排出削減に関する技術開発

平成28~29年度CNFの家電製品搭載に向けた性能評価および導入実証

平成29~31年度CNF複合樹脂の高速選別および高強度加工法の開発

参考文献

- [1] The New Plastics Economy Rethinking the future of plastics, World Economic Forum, p.14, Jan. 2016.
- [2] 濱田真吾 他, “気流制御を用いた混合樹脂の3種同時選別技術,” パナソニック技報, vol. 62, no. 2, pp. 54-59, 2016.
- [3] 影山 裕史, “自動車産業から見たセルロースナノファイバー,” 第337回生存圏シンポジウム資料, 京都, Mar. 2017.
- [4] Okita, Yusuke et al., "Entire Surface Oxidation of Various Cellulose Microfibrils by TEMPO-Mediated Oxidation," Biomacromolecules, vol. 11, no. 6, pp. 1696-1700, 2010.
- [5] 平成22年度～平成24年度成果報告書 グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発 化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発 セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発, (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構, Mar. 2013.
- [6] 石川優, “衝撃強度発現のためのモルフォロジー設計,” 高分子, vol. 40, no. 10, pp. 680-683, 1991.
- [7] 山部昌 他, “再生樹脂を用いた射出成形品の物性低下要因の検討,” 成形加工シンポジア2006, pp.219-220, 2006.
- [8] パナソニック (株), “CNFの家電製品搭載に向けた性能評価および導入実証,” 平成28年度環境省事業成果報告書, p. 80, 2016, <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/cnf/mat23.pdf>, 参照 Oct. 26, 2020.
- [9] 角尾龍彦 他, “樹脂成形におけるランナーリサイクルシステムの概要と適用効果,” プラスチックス, vol.65, no.10, pp.30-34, 2014.
- [10] 福島直弥 他, “セルロース繊維複合樹脂の家電構造材への適用,” 成形加工シンポジア'18, 131, 2018.

執筆者紹介



浜辺 理史 Masashi Hamabe
マニュファクチャリングイノベーション本部
マニュファクチャリングソリューションセンター
Manufacturing Solution Center,
Manufacturing Innovation Div.



濱田 真吾 Shingo Hamada
マニュファクチャリングイノベーション本部
マニュファクチャリングソリューションセンター
Manufacturing Solution Center,
Manufacturing Innovation Div.



今西 正義 Masayoshi Imanishi
マニュファクチャリングイノベーション本部
マニュファクチャリングソリューションセンター
Manufacturing Solution Center,
Manufacturing Innovation Div.



西野 彰馬 Shouma Nishino
マニュファクチャリングイノベーション本部
成形技術開発センター
Mold & Die Technology Center,
Manufacturing Innovation Div.



角尾 龍彦 Tatsuhiko Tsunoo
パナソニック プロダクションエンジニアリング
(株)
Panasonic Production Engineering Co., Ltd.